

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 AOUT 1890,

PRÉSIDENTE PAR M. DUCHARTRE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THERMOCHIMIE. — *Équilibres et déplacements réciproques des alcalis volatils;*
par M. BERTHELOT.

* « La Statique chimique est régie par deux principes : celui du travail maximum, qui tient compte seulement des énergies intérieures des systèmes et détermine les réactions exothermiques; tandis que celui de la dissociation fait intervenir les énergies calorifiques extérieures et détermine les réactions endothermiques. Le concours de ces deux principes a permis d'expliquer tous les phénomènes chimiques, et spécialement les actions réciproques des acides et des bases dans l'état de dissolution, actions sur lesquelles les conceptions anciennes ne fournissaient que des notions vagues ou inexactes : les méthodes de la Thermochimie ont précisé les faits

et ses principes les ont expliqués. Il paraît opportun d'entrer à cet égard dans de nouveaux détails, afin d'éclaircir certaines difficultés et confusions, amenées par l'obligation, souvent mal comprise, de tenir compte du jeu simultané de deux lois différentes dans l'interprétation des faits.

» Plusieurs cas peuvent avoir lieu.

» Si les corps initiaux ou produits n'éprouvent aucune dissociation et s'ils sont dans les conditions favorables à la mise en train de la réaction, c'est la grandeur des chaleurs dégagées qui détermine uniquement les phénomènes.

» Mais si certains des corps initiaux ou produits sont susceptibles de dissociation, il faut tenir compte de l'existence et du degré de cette dissociation. Soit, par exemple, un sel dissous, mais en partie dissocié en acide et base libres, le tout formant un système en équilibre; mettons en présence une autre base : quelle qu'en soit la force relative, elle tendra nécessairement à s'emparer de la fraction d'acide libre, résultant de la dissociation du sel antagoniste.

» Par suite, l'équilibre primitif sera troublé et une nouvelle dose du sel initial se dissociera, en régénérant quelque proportion d'acide; laquelle sera prise à son tour par la seconde base, et ainsi de suite. Si le sel de la seconde base est susceptible d'être éliminé par insolubilité ou volatilité, nous entrerons dans l'application des lois de Berthollet. S'il est, au contraire, soluble et s'il demeure en présence des corps primitifs, sans éprouver lui-même aucune dissociation, il tendra à se produire en totalité dans les liqueurs; la base dont le sel est dissocié étant en définitive déplacée par la base qui forme un sel non dissocié. Suivant que la seconde base dégagera plus de chaleur que la première ou moins, la réaction complète pourra être soit exothermique, soit endothermique. Dans les deux cas pareillement, elle est la conséquence nécessaire du jeu de la dissociation, concourant avec celui du principe du travail maximum : la première décompose le sel en acide et base, et la seconde combine l'acide, au fur et à mesure de sa mise en liberté, avec l'autre base.

» La plupart des déplacements de ce genre dégagent de la chaleur. Cependant il peut en exister qui absorbent de la chaleur : c'est ce que montrent, en fait, les réactions du carbonate de soude dissous, agissant à la température ordinaire sur le chlorhydrate ou le sulfate d'ammoniaque dissous, lesquelles aboutissent à la formation d'un composé non dissocié (chlorure ou sulfate sodique), donnant lieu à la plus forte absorption de chaleur

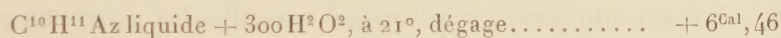
possible. J'ai découvert ces faits ⁽¹⁾, et j'en ai donné l'interprétation, qui présente un caractère d'évidence et de nécessité.

» Le plus souvent, il arrive que le sel formé par la seconde base est, lui aussi, dissocié. Par suite, il ne saurait se produire en totalité; du jeu de cette double dissociation résulte un certain équilibre entre les deux bases et l'acide, qu'elles se partagent en raison du coefficient de dissociation propre à chacun des deux sels qui coexistent.

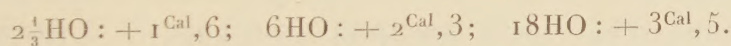
» Deux réactions contraires, selon le sel pris pour point de départ, aboutissent à ce même équilibre, et le résultat en est tantôt exothermique, tantôt endothermique, suivant que l'on oppose à la base la plus forte le sel formé par la base la plus faible, ou inversement : j'ai déjà signalé des effets de ce genre en opposant la triméthylamine à l'ammoniaque ⁽²⁾, et même l'aniline (ce Volume, p. 139). On doit en rapprocher également les réactions que j'ai observées entre sels alcalins et sels ammoniacaux de deux acides faibles ⁽³⁾. Je vais en produire de nouveaux, que j'ai reconnus en étudiant méthodiquement les réactions de la pipéridine et de la pyridine; elles jettent une nouvelle lumière sur les lois générales de la Mécanique chimique et elles lèvent certaines contradictions que l'on a soulevées à tort contre ces lois.

» PIPÉRIDINE, $C^{10}H^{11}Az$. — C'est une base tertiaire, qui bleuit fortement le tournesol. Déterminons d'abord son action sur l'eau et sur les acides, avant de l'opposer aux autres bases.

» *Action de l'eau.*



Cette action est progressive : car on a obtenu en présence de



Ces résultats accusent la formation d'un hydrate, en partie dissocié, et dont la dose augmente suivant une loi hyperbolique, avec la proportion d'eau; la chaleur dégagée depuis 6HO jusqu'à 600HO croît en même temps de $+ 4^{Cal}, 2$.

» La pipéridine se comporte à cet égard comme la triméthylamine ⁽⁴⁾,

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIX, p. 496 et suivantes.

⁽²⁾ *Ibid.*, 6^e série, t. XXIII, p. 250.

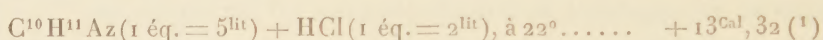
⁽³⁾ *Ibid.*, 4^e série, t. XXIX, p. 506.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, 5^e série, t. XXIII, p. 247.

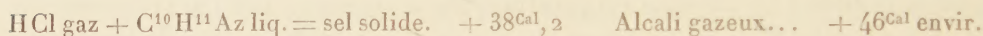
dont la dilution, en croissant indéfiniment depuis 7HO, dégage en tout + 3^{Cal}, 8; tandis que l'ammoniaque, à partir de 7HO, dégage seulement + 0^{Cal}, 32.

» Les bases tertiaires manifestent ainsi d'une façon déjà très-marquée la tendance à fixer les éléments de l'eau qui caractérise surtout les bases du quatrième ordre, dérivées de l'oxyde d'ammonium. De là cette conséquence importante, pour les bases qui forment des hydrates en partie dissociés : leur chaleur de neutralisation par les acides est, en réalité, la somme de deux quantités distinctes, dont l'une répond à la base anhydre et surpasse le chiffre apparent donné par l'observation

» *Acide chlorhydrique.*

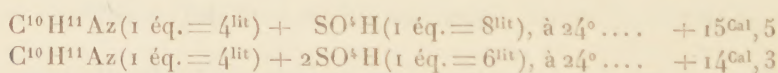


On en déduit, pour la formation du sel isolé,



» Ces nombres sont comparables à la chaleur de formation des chlorhydrate (+ 42,5), bromhydrate (+ 45,6), iodhydrate (+ 44,2) de l'ammoniaque; ils montrent que la pipéridine est comparable à l'ammoniaque. Mais on doit se garder de tirer des conclusions trop absolues de tels rapprochements numériques. Comme je l'ai fait observer, ils indiquent, en général, l'ordre des grandeurs relatives des phénomènes, sans les mesurer pourtant d'une façon tout à fait rigoureuse, parce que les états solides des différents corps ne sont jamais absolument assimilables entre eux (états isomériques, amorphisme, formes cristallines différentes, etc.).

» *Acide sulfurique.*



» *Déplacements réciproques entre la pipéridine et l'ammoniaque.* — Les déplacements réciproques des alcalis dépendent, comme je l'ai dit plus haut, du degré de dissociation de leurs sels. Or les sels de pipéridine sont légèrement dissociés, aussi bien que les sels d'ammoniaque; ainsi que l'at-

(¹) M. Colson a donné, il y a quelque temps, les nombres suivants, vers 15° : formation du chlorhydrate, + 13^{Cal}, 0; dissolution de la base dans l'eau, + 6^{Cal}, 5 (ce Recueil, t. CIX, p. 743) : valeurs concordantes avec les miennes. La chaleur de dissolution du chlorhydrate solide, d'après les données du même savant, est — 1^{Cal}, 0.

testent l'odeur des dissolutions et l'entraînement partiel des bases par un courant d'un gaz inerte. Dès lors, entre ces deux alcalis mis en présence de l'acide chlorhydrique, il devra se produire un certain équilibre, la réaction étant endothermique ou exothermique, suivant la nature du couple sur lequel on opère : voilà ce que la théorie indique.

» Voici maintenant ce que donne l'expérience :

$C^{10}H^{11}Az$ étendu + AzH^3 , HCl étendu, à 23°	+0 ^{Cal} ,40
$C^{10}H^{11}Az$, HCl dissous + AzH^3 dissous, à 23°	-0 ^{Cal} ,45

» La théorie est donc complètement confirmée. En outre, la somme des deux nombres pris indépendamment de leurs signes, soit + 0^{Cal},85, est sensiblement égale à la différence des chaleurs de neutralisation observées directement : + 13,32 - 12,45 = 0,87; ce qui fournit un contrôle.

» Ainsi l'ammoniaque et la pipéridine se partagent l'acide chlorhydrique, en raison de la dissociation similaire des deux chlorhydrates par l'eau, dans les conditions des expériences.

» *Bases alcalines fixes.* — J'ai alors opposé la pipéridine aux bases alcalines fixes, soude et chaux. D'après M. Colson, la pipéridine déplacerait directement la chaux dans le chlorure de calcium. Je n'ai rien observé de pareil; ce déplacement n'ayant pas lieu dans les dissolutions, à la température ordinaire. Donnons les faits :

$C^{10}H^{11}Az$, HCl étendu + NaO, HO (1 éq. = 2 ^{lit}), à 23°	+0 ^{Cal} ,20
$C^{10}H^{11}Az$, HCl (1 éq. = 10 ^{lit}) + CaO, HO (1 éq. = 20 ^{lit}).....	+0 ^{Cal} ,72

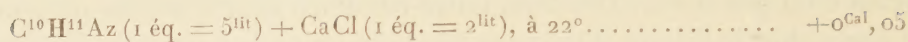
» Ces chiffres accusent un déplacement total ou sensiblement de la pipéridine par la chaux, aussi bien que par la soude : la différence des chaleurs de neutralisation à cette température étant 13,5 - 13,3 = + 0,2 pour la soude; 14,0 - 13,3 = + 0,7 pour la chaux.

» On a vérifié également que l'hydrate de chaux, précipité à l'instant même dans une solution étendue de chlorure de calcium par la soude (exempte de carbonate), se redissout dans une solution strictement équivalente de chlorhydrate de pipéridine, en dégageant + 1^{Cal},2 (1).

» Réciproquement, la pipéridine en solution étendue ne précipite pas

(1) Chiffre supérieur au précédent, parce qu'une partie de l'hydrate de chaux se trouve cette fois à l'état insoluble, c'est-à-dire dans un état tel que sa dissolution dégage en plus + 1^{Cal},5 par équivalent.

le chlorure de calcium, l'effet thermique étant insignifiant :



» Une solution aqueuse de pipéridine ne précipite pas davantage les solutions étendues d'azotate de chaux, ou d'acétate de chaux.

» Il en serait autrement, bien entendu, si cette base avait eu le contact de l'air pendant un certain temps, condition dans laquelle elle absorbe l'acide carbonique avec une extrême avidité. Elle précipite alors abondamment les sels de chaux et de baryte. Si elle contient seulement des traces de carbonate, ce qui arrive d'ordinaire dans un flacon ouvert à plusieurs reprises ou mal bouché, la précipitation du carbonate de chaux peut ne se produire qu'à l'ébullition. Dans une solution étendue de chlorure de calcium, renfermant de la pipéridine, il suffit de faire passer du gaz acide carbonique pour voir aussitôt la liqueur se troubler, avec séparation de carbonate de chaux : la même chose arrive si l'on abandonne les liqueurs au contact de l'air ; mais ce sont là des phénomènes exothermiques.

» Voilà ce qui se passe avec des solutions étendues, c'est-à-dire dans les conditions normales des réactions que l'on a coutume d'exécuter sur les sels dissous : la pipéridine pure ne précipite pas les sels de chaux dans ces conditions.

» J'ai cru utile d'examiner ce qui se passe avec des solutions saturées. Si l'on opère avec une solution *saturée* de chlorure de calcium, dans laquelle on verse de la pipéridine liquide, il se produit aussitôt un précipité, et la liqueur se prend en masse : mais le composé formé n'est pas de l'hydrate de chaux ; il renferme de la pipéridine combinée, et il suffit d'ajouter une quantité d'eau convenable pour que le tout se redissolve. L'azotate de chaux saturé, traité par la pipéridine liquide, fournit de même un précipité cristallisé et grenu, que l'addition d'eau redissout complètement. De même, l'acétate de chaux saturé fournit un magma gélatineux, qui ne tarde pas, dans certains cas, à se liquéfier de nouveau, sans aucune addition, par suite d'une agitation qui mélange intimement toutes les portions du système. C'est le précipité formé par le chlorure de calcium qui exige le plus d'eau pour se dissoudre ; c'est aussi celui dont la formation répond au dégagement le plus grand de chaleur. Aucun de ces précipités, ni d'après ses propriétés, ni d'après la mesure exacte de la chaleur dégagée au moment de sa production, ne saurait être regardé comme de l'hydrate de chaux. Ce sont en réalité des composés complexes, chlorures ou oxychlorures, renfermant

de la pipéridine combinée, et analogues aux chlorures ammoniacaux du calcium et des métaux proprement dits. Les dérivés métalliques de cet ordre sont également connus pour la pipéridine et la pyridine.

» En résumé, la pipéridine ne précipite pas simplement, par action directe et à froid, l'hydrate de chaux dans les sels calcaires dissous, soit concentrés, soit étendus.

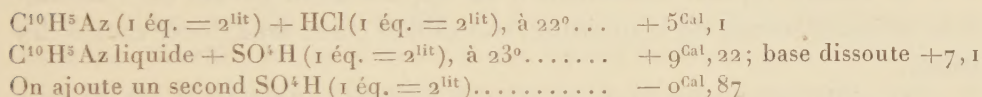
» La pipéridine liquide précipite le chlorure de baryum, mais seulement en solution aqueuse saturée, *sans le décomposer* et en s'emparant de l'eau qui le tenait en dissolution; comme pourrait le faire l'acide chlorhydrique concentré. La pyridine liquide produit du reste le même effet. Le chlorure précipité se redissout aussitôt par affusion d'eau.

» La pipéridine précipite, au contraire, les sels magnésiens en les décomposant, conformément à une observation de M. OEschner de Coninck : elle agit en cela comme l'ammoniaque, avec formation d'un composé complexe, ainsi qu'il résulte de mes mesures thermiques.

» PYRIDINE, $C^{10}H^5Az$. — J'exposerai brièvement les réactions de cet alcali tertiaire. Il forme aussi un hydrate, avec dégagement de chaleur :

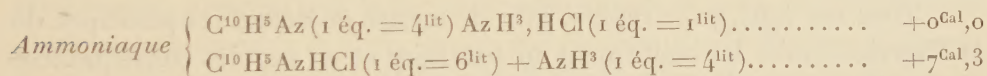


Voici la chaleur de formation des sels :

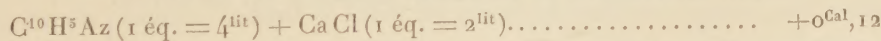


résultats analogues à ceux des bisulfates des alcalis fixes, de l'ammoniaque, aussi bien que de la pipéridine et de l'aniline.

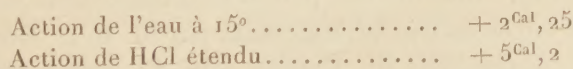
» *Réactions avec les sels des autres alcalis et réciproques.*



» Ainsi l'ammoniaque déplace entièrement ou à peu près la pyridine (calculé : $12,4 - 5,1 = + 7,3$). Cependant il y a des indices de partage, dus à la dissociation des sels ammoniacaux, précisément comme avec l'aniline et l'ammoniaque (ce Volume, p. 139) :



(¹) M. Colson a donné :



Pas de précipité. Mais si l'on fait passer un courant de gaz carbonique dans la liqueur, il s'y précipite peu à peu du carbonate de chaux : ce qui n'arrive pas avec l'aniline mélangée au chlorure de calcium.

» On a observé un commencement de partage de l'acide chlorhydrique entre la pipéridine et la pyridine, le chlorhydrate neutre de la première base en dissolution produisant avec une solution étendue de la seconde une légère absorption de chaleur ($-0^{\text{Cal}},2$, à 24°).

» *Aniline*. — La chaleur de formation des chlorhydrates et sulfates d'aniline et de pyridine, comptée depuis les bases liquides (et sans doute gazeuses), est à peu près la même. Voici les expériences d'action réciproque



» La dissolution de l'aniline dans l'eau aurait absorbé $-0^{\text{Cal}},48$ à la température de l'expérience (ce Volume, p. 137); il y a donc eu, en réalité, un dégagement de $+0^{\text{Cal}},63$, c'est-à-dire un certain déplacement de pyridine. D'autre part,



» Ce chiffre répond seulement à un déplacement partiel de l'aniline, avec prépondérance de la pyridine, son sulfate étant sans doute moins dissocié.

» Ainsi il n'est pas exact de dire que la pyridine déplace simplement et en totalité l'aniline dans ses dissolutions salines. En réalité, il se produit un partage, déterminé par l'état de dissociation des sels des deux bases antagonistes.

» Tous ces faits, je le répète, loin de mettre en défaut les principes de la Thermochimie, les confirment au contraire et en sont les conséquences nécessaires. »

MINÉRALOGIE. — *Sur le fer météorique de Magura, Arva (Hongrie)*; par MM. **BERTHELOT** et **FRIEDEL**. Lettre à M. Daubrée.

« A la suite d'une Communication sur le gisement du diamant (ce Recueil, t. CX, p. 18), vous m'avez prié d'examiner deux échantillons qui vous avaient été adressés très libéralement par M. le D^r Brezina, du Cabinet impérial de Minéralogie de Vienne, afin d'y rechercher la présence

du diamant. L'un consistait en un fragment de graphite, pesant 1^{er}, 1; l'autre en un gros morceau de fer météorique, pesant près de 280^{gr}; tous deux provenaient d'une météorite trouvée à Magura, comté d'Arva (Hongrie).

» Je vous ai fait part du résultat de ma recherche, que j'ai terminée avec le concours de M. Friedel, et vous m'avez demandé d'en donner connaissance à l'Académie. En voici le détail circonstancié, utile à exposer à cause de l'intérêt de la question :

» J'ai traité ces échantillons par la méthode décrite dans mes *Recherches sur les états du carbone* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XIX, p. 404; 1870), laquelle permet de dissoudre toutes les variétés de carbone, ainsi que les silicates et aluminates, en respectant le diamant. Les traitements ont été exécutés avec un soin minutieux, de façon à n'abandonner dans les vases aucun résidu insoluble, si faible qu'il pût être, et à opérer toutes les séparations de matière insoluble par décantation, sans aucune filtration : de telle façon que nulle trace de matière ne pût être perdue. Ils ont duré près de deux mois.

» Le fer météorique, n'étant pas susceptible d'être broyé, a été divisé grossièrement en morceaux par choc et arrachement; puis on en a placé la totalité, à l'exception d'une vingtaine de grammes conservés comme témoin, dans une grande capsule, et l'on a versé dessus de l'eau régale en quantité. Une attaque très vive n'a pas tardé à se développer. Quand elle a cessé, on a décanté la liqueur surnageante et on l'a étendue avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis mise à déposer dans de grands flacons. La partie de la météorite non dissoute a été traitée une seconde fois par l'eau régale, puis une troisième fois, celle-ci à chaud. Après ces traitements, presque tout le fer météorique avait disparu, à l'exception de quelques grains noirs et durs, formés par un mélange de diverses matières. On les a réunis avec le dépôt qui s'était formé dans les grands flacons, et on a lavé le tout à l'eau distillée, toujours par décantation; puis on a desséché au bain-marie.

» Cette matière, broyée autant que possible, a été ensuite mélangée intimement, au moyen d'une carte, avec cinq fois son poids de chlorate de potasse en poudre; le tout partagé en cinq échantillons égaux, dont chacun a été introduit dans un petit ballon plat, où l'on avait mis à l'avance un poids d'acide nitrique fumant égal à cinq fois le poids du chlorate de potasse. On a ajouté la poudre solide par petites parties, avec précaution, en agitant chaque fois, afin de bien noyer et imbiber la pâte solide; puis on a laissé

digérer pendant un jour à froid : on ne s'est point préoccupé de petites explosions qui se sont produites dans deux des ballons, mais sans les rompre ni rien projeter au dehors. Le lendemain, on a chauffé les ballons dans un bain-marie, porté graduellement à 60°, jusqu'à ce que les gaz chlorés eussent à peu près disparu. On a délayé le contenu des ballons dans un excès d'eau distillée, versé le tout dans un vase de verre de Bohême, rincé les ballons de façon à n'y pas laisser la moindre trace de matière et réuni les lavages dans le vase de Bohême. Les ballons, d'autre part, ont été desséchés et réservés pour les traitements consécutifs, de façon à ne pas multiplier les vases destinés à l'expérience.

» La portion de matière que l'eau n'avait pas dissoute a été lavée par décantation dans le verre de Bohême, jusqu'à absence de réaction acide ; puis on l'a séchée au bain-marie, et l'on a recommencé le traitement par le chlorate de potasse et l'acide nitrique. Deux ballons ont suffi cette fois. Après épuisement de l'action, d'abord à froid, puis à 60°, comme plus haut, on a lavé de nouveau le résidu insoluble, on l'a séché et placé dans un ballon unique, où il a été traité une troisième fois par le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse. Cette fois, la masse a pris l'aspect verdâtre et pailleté, caractéristique de l'oxyde graphitique de la fonte. Néanmoins, on a cru utile de faire un quatrième traitement, pour achever la réaction.

» L'oxyde graphitique, ainsi préparé, a été séché au bain-marie; puis on l'a placé par portions minimales dans des vases minces de verre de Bohême, recouverts avec un entonnoir, et l'on a chauffé avec précaution sur un bec de gaz, jusqu'au moment de la déflagration générale du système, laquelle a lieu bien au-dessous du rouge.

» L'oxyde graphitique se boursoufle ainsi énormément, en se réduisant en une poudre charbonneuse, noire et impalpable (oxyde pyrographitique); mais l'entonnoir empêche les déperditions de matière. Après refroidissement, on imbibe la matière charbonneuse avec de l'acide nitrique fumant, de façon à la réduire en pâte. On incorpore celle-ci dans de l'acide nitrique mélangé à l'avance avec le cinquième de son poids de chlorate de potasse et placé dans les petits ballons déjà désignés; on opère de façon à ne rien perdre absolument. Puis on recommence l'attaque, suivie de décantations, etc.

» Deux traitements méthodiques de ce genre ont suffi pour faire disparaître par oxydation toute la matière charbonneuse, en laissant seulement une petite dose d'oxyde graphitique. Celui-ci, une fois lavé et séché, a

été décomposé de nouveau par la chaleur, comme plus haut. Le résidu pyrographitique était faible cette fois. Il a été traité de nouveau par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, etc.; et les traces d'oxyde graphitique, régénérées à cette troisième reprise, ont été décomposées encore une fois, puis le résidu soumis encore à l'action oxydante du chlorate de potasse et de l'acide nitrique. Une quatrième et dernière suite de traitements semblables a été nécessaire pour faire disparaître jusqu'aux dernières traces de matière charbonneuse visible.

» Arrivé à ce point, il restait quelques milligrammes d'une poudre blanche, cristalline, rayant le rubis, et renfermant des parcelles très brillantes. Je les ai mis dans un creuset de platine avec du fluorhydrate d'ammoniaque cristallisé et quelques gouttes d'acide sulfurique, afin de détruire les silicates; j'ai fait digérer à chaud quelque temps, puis j'ai étendu d'eau et lavé par décantation dans le creuset même. Le résidu a été séché, puis mêlé avec un peu de bisulfate de potasse, avec addition d'acide sulfurique, dans le but d'enlever les aluminates: on a chauffé, avec la précaution de chasser l'excès d'acide sulfurique sans atteindre le rouge, pour éviter tout risque d'oxyder le diamant.

» Le contenu refroidi a été traité par l'eau, on a décanté avec précaution et isolé la trace de matière insoluble qui subsistait encore. Elle ne s'élevait pas à plus de 1^{mgr} ou 2^{mgr}. C'était là qu'aurait dû se trouver le diamant. J'en ai placé la moitié environ sur une lame de platine, et j'ai déposé à côté, comme témoin, un petit diamant du Cap, pesant 4^{mgr} à 5^{mgr}; puis j'ai chauffé le tout fortement sur une lampe: le diamant témoin a brûlé lentement et a disparu; tandis que la poudre cristalline demeurait absolument intacte. J'ai remis l'autre moitié, qui n'avait pas été chauffée, à notre Confrère, M. Friedel, pour en faire un examen spécial; je donne sa lettre plus bas.

» Le morceau de graphite, qui m'avait été remis en même temps que la météorite, a été soumis exactement à la même suite de traitements, à l'exception de celui du début par l'eau régale. Tout s'est dissous finalement, à l'exception d'un peu de matière pulvérulente, dont le poids était trop faible pour être mesuré, et qui n'était pas combustible. Je l'ai soumise également à notre Confrère.

» Voici la lettre de M. Friedel:

» J'ai examiné avec soin les quelques grains, contenus dans deux tubes, que vous avez bien voulu me remettre.

» Je les ai regardés d'abord au microscope polarisant et j'ai vu qu'ils sont pour la plupart transparents et incolores; un très petit nombre sont opaques et noirs ou bruns (matières carbonées ou ferrugineuses?).

» Les grains transparents sont biréfringents, avec une biréfringence tout à fait pareille à celle du quartz, dont ils ont d'ailleurs l'aspect par la cassure conchoïde et l'absence de clivages. Comparés avec des grains de sable quartzeux de même dimension, ils ont montré les mêmes couleurs de polarisation.

» Ils ont aussi une densité qui est sensiblement celle du quartz. Ils flottent dans l'iodure de méthylène pur, et, lorsqu'on verse, à la surface de l'iodure de méthylène, dans un tube, une couche de benzine, on voit, quand la diffusion des liquides l'un dans l'autre a commencé à se faire, les petits grains nager dans une couche un peu supérieure à celle dans laquelle nage un petit fragment de spath d'Islande ($D = 2,7$); la densité du quartz est de 2,66.

» Quelques grains, ayant été traités par l'acide fluorhydrique sur une lame de platine, ont été attaqués, mais n'ont pas entièrement disparu. Il en a été de même de grains de sable quartzeux traités de la même façon.

» La matière des deux tubes s'est comportée d'une manière identique.

» Je crois pouvoir conclure de là que le résidu du traitement du fer météorique d'Arva et du graphite est formé, en très grande partie, de grains quartzeux. Je n'ai trouvé, parmi ces grains, aucun qui fût monoréfringent ou qui fût doué des propriétés du diamant.

» En résumé, on peut dissoudre complètement cette météorite, par des traitements faits à une température inférieure au rouge, sans qu'il reste trace de diamant. »

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. *Chancel*, Correspondant de la Section de Chimie, décédé à Montpellier, le 5 août 1890.

MÉMOIRES LUS.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Sur une lampe électrique, dite lampe Stella, destinée à l'éclairage des mines.* Note de M. DE GERSON. (Extrait.)

(Commissaires : MM. Daubrée, Haton de la Goupillière, Schützenberger.)

« Cette lampe, résultat des études d'une Compagnie anglaise à la tête de laquelle se trouvent plusieurs des savants les plus éminents de l'Angleterre, a été expérimentée à l'École des Mines et transmise ensuite à la Compagnie des mines d'Anzin, qui en a décidé l'essai dans une de ses fosses les plus grisouteuses, pour les travaux du fond de la mine.

» La lampe Stella pèse 1600^{gr} et donne un pouvoir éclairant d'environ une bougie. Elle brûle nominalemeut pendant douze heures avec une régularité parfaite, mais sa durée va jusqu'à quatorze et même seize heures effectivement. Elle se recharge en cinq heures, sous un courant de 1 ampère et 4 volts.

» Elle se compose d'un accumulateur formé de deux cellules en ébonite, contenant chacune cinq plaques de 75^{mm} de long sur 45^{mm} de large, assujetties de façon à être à l'abri d'un choc extérieur. Deux de ces plaques sont en peroxyde de plomb solide, connu sous le nom de *lithanode*, pesant ensemble 180^{gr}, et ont une capacité (pour travail utile) de 7 ampères-heure. Les trois autres plaques sont en plomb spongieux. Ce plomb spongieux est maintenu par un support extrêmement léger ayant une très faible résistance et une haute conductibilité; en pratique, il ne s'use jamais. Plus le lithanode a été rechargé, meilleur il devient, et il n'y a jamais désagrégation des plaques. Comme il n'existe aucun contact entre les plaques, il ne se produit aucune action locale dans l'accumulateur quand on ne s'en sert pas. La capacité totale de l'accumulateur est de 28 watts-heure; soit

$$7 \text{ ampères-heure} \times 4 \text{ volts} = 28 \text{ watts-heure.}$$

» Pendant le travail ordinaire dans la mine, la lampe à incandescence prend environ 5 ampères-heure en douze heures d'éclairage.

» L'électrolyte employé dans l'accumulateur est de l'acide sulfurique dilué, à la densité spécifique de 1,170.

» La boîte extérieure est en acier galvanisé, pour empêcher la rouille provenant de l'humidité. Un espace de 60^{mm} environ est réservé entre la boîte métallique et l'accumulateur; il est garni de tampons de caoutchouc, pour éviter que les chocs n'endommagent la boîte en ébonite de l'accumulateur.

» Un peu au-dessous du centre de la face antérieure de la lampe, se trouve une lentille de verre, derrière laquelle est placée une petite lampe à incandescence, laquelle, montée sur un ressort à boudin, peut rentrer dans la lampe si elle reçoit un choc

après que le premier verre serait cassé. Au-dessus de la lentille, se trouve un commutateur qui permet d'allumer et d'éteindre la lampe à volonté; ce qui permettrait aux mineurs, en cas d'éboulement en arrière des travaux d'avancement, de conserver de la lumière pour autant de fois dix heures qu'ils auraient de lampes avec eux. . . .

» La sûreté est absolue et le mineur n'a plus d'imprudence à commettre. Des lampes cassées dans le gaz d'éclairage, de beaucoup plus explosif que le grisou, n'ont produit aucune explosion.

» En résumé, la lampe Stella assure la sécurité absolue des mineurs. Elle se recommande par sa simplicité d'entretien, la modicité de son prix et la durée de sa lumière. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. VIAL, M. CH. JEUFFROY, M. DELAURIER adressent diverses Communications relatives aux explosions de grisou dans les mines.

(Renvoi à la Commission précédemment nommée.)

M. PIGEON adresse une Note relative à un moyen préservatif contre le choléra.

(Renvoi à la Commission du legs Bréant.)

M. L. MIRINNY adresse une Note relative à un projet de Congrès scientifique universel.

(Renvoi à la Commission administrative.)

CORRESPONDANCE.

CHIMIE. — *Sur quelques nouveaux hydrates de gaz.*

Note de M. VILLARD.

« *Hydrate de propane.* — J'ai indiqué dans une Note précédente (¹) l'existence d'hydrates solides obtenus avec le méthane et l'éthane. Il m'a paru intéressant de soumettre à l'expérience leur homologue supérieur, le pro-

(¹) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1602; 1888.

pane. J'ai préparé ce carbure, suivant le procédé employé par M. Schorlemmer (1), en traitant l'iodure d'isopropyle par le zinc et l'acide chlorhydrique, et faisant passer le gaz obtenu dans l'acide sulfurique fumant, un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, enfin dans une solution de potasse.

» Pour débarrasser le propane ainsi préparé de l'hydrogène libre et des traces d'air qu'il peut contenir, j'ai employé la méthode suivante, qui peut s'appliquer à la purification d'un grand nombre de gaz. Le tube en verre de l'appareil de M. Cailletet, préalablement effilé en pointe extrêmement fine à la partie supérieure, reçoit le mélange gazeux. On comprime jusqu'à obtenir la liquéfaction du propane; on ouvre alors la pointe effilée, en fondant celle-ci avec une lampe à alcool; l'hydrogène et l'air s'échappent et la couche liquide, poussée par le mercure, s'élève lentement jusqu'au sommet du tube. On rétablit alors dans ce dernier la pression atmosphérique en desserrant progressivement la vis de détente, puis on fond la pointe pour refermer le tube.

» Cette opération peut être recommencée plusieurs fois pour enlever les traces de gaz étrangers adhérentes aux parois du verre; elle se fait facilement sous des pressions même très fortes et peut être employée toutes les fois qu'il s'agit de séparer deux gaz inégalement liquéfiables. Par une manœuvre convenable de la pompe, il est possible, la pointe du tube restant ouverte, de faire bouillir le liquide pour chasser les gaz qu'il peut contenir en dissolution.

» Avec du propane ainsi purifié, il est très difficile d'obtenir l'hydrate par compression suivie de détente. Celui-ci se détruit en effet à $+8^{\circ},5$, et au-dessous de cette température, le gaz se liquéfiant sous de faibles pressions, la détente n'est pas assez forte pour amener la production de glace qui doit provoquer la combinaison. Il est nécessaire de refroidir momentanément le tube au-dessous de 0° ; des cristaux incolores apparaissent alors sur les parois mouillées, et leur formation peut se continuer à une température supérieure à celle de la glace fondante, jusqu'à ce que la couche de propane liquide ait entièrement disparu. Le composé obtenu présente à 0° une tension de dissociation voisine de 1^{atm} , et peut se conserver indéfiniment sous des pressions convenables, au-dessous de $8^{\circ},5$.

» En ajoutant une petite quantité d'air au gaz, les cristaux s'obtiennent

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, mai 1869. *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 358; 1869.

facilement au-dessus de 0° par compression suivie d'une détente, qui peut être alors plus énergique qu'avec le gaz seul. La présence de l'air n'influe pas sur la température de destruction de l'hydrate, qui est encore $+ 8^{\circ},5$, même sous de fortes pressions.

» Il est à remarquer que la température critique des hydrates formés par le méthane, l'éthane et le propane, s'abaisse quand on passe d'un carbure à son homologue supérieur; ces composés se détruisent en effet respectivement à $+ 21^{\circ},5$, $+ 14^{\circ},5$ et $+ 8^{\circ},5$.

» *Hydrates de fluorures de carbone.* — J'ai étudié au même point de vue le tétrafluorure et le bifluorure de carbone, ainsi que le fluorure de méthylène et le fluoroforme. Ces gaz ont été préparés, les trois premiers suivant la méthode générale indiquée par MM. Guntz, Moissan et Chabrié ⁽¹⁾, et le dernier au moyen du procédé employé par M. Meslans ⁽²⁾. Ces fluorures, lavés à l'eau pure, ont été purifiés comme je l'indique plus haut pour le propane, afin de chasser en particulier l'air provenant de la préparation en tubes scellés.

» En présence de l'eau, dans l'appareil de M. Cailletet, par compression suivie de détente ou aidée d'un refroidissement passager au-dessous de 0° , j'ai obtenu avec chacun de ces gaz des cristaux incolores abondants, se détruisant à des températures dépendant du corps soumis à l'expérience.

» Avec le tétrafluorure de carbone, les cristaux peuvent être conservés aussi longtemps qu'on le veut, vers 0° , sans qu'aucune pression soit exercée par la pompe de l'appareil, et sous des pressions suffisantes jusqu'à $+ 20^{\circ},4$; à cette température, ils se détruisent peu à peu, et une couche de gaz liquéfié apparaît dans le tube au-dessus de l'eau. Comme pour le propane, et pour la même raison, la présence d'une petite quantité d'air rend l'expérience plus facile, la température de destruction des cristaux restant d'ailleurs la même.

» Le bifluorure de carbone a donné naissance dans les mêmes conditions à un composé solide présentant des tensions de dissociation plus fortes, et se détruisant à $+ 10^{\circ},5$.

» Le fluorure de méthylène et le fluoroforme ont fourni des résultats analogues, et les cristaux obtenus avec chacun d'eux se décomposent, même sous de fortes pressions, aux températures de $+ 17^{\circ},6$ pour le premier, et $+ 21^{\circ},8$ pour le second.

(1) *Comptes rendus*, t. CX, p. 279 et 1203; 1890.

(2) *Bulletin de la Société chimique*. 14 février 1890.

» Dans ces conditions, il m'a paru suffisamment démontré que ces divers fluorures pouvaient former avec l'eau quatre hydrates solides caractérisés en particulier par des températures de destruction qui sont respectivement $+ 20^{\circ},4$, $+ 10^{\circ},5$, $+ 17^{\circ},6$ et $+ 21^{\circ},8$. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel acide gras* (1). Note de M. E. GÉRARD, présentée par M. Schützenberger.

« L'étude méthodique de corps gras très divers m'a fourni l'occasion d'observer certaines particularités qui révèlent, chez quelques-unes de ces substances, la présence de principes n'ayant pas encore été signalés. L'huile des semences de *Datura stramonium* en fournit un exemple. Elle m'a donné un nouvel acide organique qui vient remplir une place restée vide jusqu'ici dans la série des acides gras d'origine naturelle. Je vais décrire cet acide.

» La matière qui l'a fourni, c'est-à-dire l'huile grasse des semences de *Datura*, est extraite par épuisement à l'éther. Après évaporation de la liqueur, le résidu est purifié par dissolution dans l'éther de pétrole, filtration et distillation. On obtient ainsi une huile jaune verdâtre, dans la proportion de 25 pour 100 du poids des graines.

» Pour obtenir le nouvel acide, l'huile est saponifiée par la litharge. Le savon de plomb, lavé à l'eau distillée chaude, desséché dans le vide et mélangé à du sable lavé, est épuisé par l'éther pur et sec, qui dissout les sels de plomb des acides oléique et linoléique ; les produits ainsi enlevés sont assez abondants. Le résidu insoluble, constitué par les sels de plomb des acides gras solides, donne ces derniers quand on le traite par l'acide chlorhydrique dilué. Le mélange d'acides, lavé à l'eau, puis séché, est dissous à chaud dans l'alcool à 85° . Par refroidissement, la solution se prend en une masse de cristaux incolores, fondant à $57^{\circ},5$. Après des cristallisations répétées, le point de fusion s'abaisse à 56° .

» Pour déterminer la nature de ces cristaux, j'emploie la méthode des précipitations fractionnées, indiquée par Heintz.

» A cet effet, je prépare avec le produit cristallisé une solution alcoolique saturée à froid. Je sou mets ensuite la liqueur chauffée à des précipitations partielles, au moyen d'une solution aqueuse concentrée d'acétate de baryte ; j'ajoute pour chaque fractionnement une quantité de ce sel correspondant à $\frac{1}{30}$ du poids total des acides gras.

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Jungfleisch, à l'École de Pharmacie.

» Par ce procédé, les premiers précipités renferment les acides qui ont l'équivalent le plus élevé, les derniers contiennent ceux qui sont moins riches en carbone. Dans une expérience portant sur 2^{gr},80 de matière cristallisée, par exemple, onze parties ont été précipitées successivement. J'ai pris le point de fusion de l'acide contenu dans chacun des précipités barytiques : les premiers produits renfermaient un acide fondant à 55°, tandis que les derniers étaient formés par un acide fondant à 62°. Si l'on a égard aux considérations indiquées plus haut, le premier produit devait avoir un poids moléculaire plus élevé que le second. C'est ce qui est résulté, en effet, des dosages de baryte effectués dans les différents précipités : les premiers sels, formés par l'acide fondant à 55° ont donné 20,29, 20,44 et 20,17 pour 100 de baryum, alors que les suivants, formés par l'acide fondant à 62°, contenaient 21,09 et 21,19 pour 100 de baryum. Ces derniers précipités renfermaient la même quantité de baryum que le palmitate (théorie : 21,17 pour 100); de plus, l'acide qu'ils ont fourni avait précisément le point de fusion de l'acide palmitique pur. L'acide palmitique existe donc dans l'huile en question.

» Pour vérifier si les premiers produits précipités sont constitués par une substance unique ou par un mélange, j'ai opéré sur un échantillon de 2^{gr} provenant des portions de l'acide fondant régulièrement à 55°, et je l'ai fractionné de nouveau par l'acétate de baryte. Je n'ai pu, même par sept fractionnements, le dédoubler en acides gras d'un point de fusion différent : l'acide des diverses fractions isolées fondait toujours à 55°. Il s'agit donc bien d'un précipité défini et non d'un mélange.

» En traitant le sel barytique par l'acide chlorhydrique, j'isole l'acide organique qui le forme. Cet acide présente des caractères qui le différencient nettement des acides gras d'origine naturelle connus jusqu'ici. Il cristallise par refroidissement dans l'alcool à 85° en fines aiguilles groupées en aigrettes ou en faisceaux; il est assez soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther ordinaire ou l'éther de pétrole. Des cristallisations répétées, effectuées à l'aide de véhicules divers, ne font pas varier son point de fusion. Sa composition répond à la formule $C^{34}H^{34}O^4$: il a donné en effet à la combustion 75,20 et 75,51 de carbone, 12,59 et 12,69 d'hydrogène, la théorie étant 75,55 de carbone et 12,59 d'hydrogène.

» Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par l'étude des sels de baryte, de zinc et de magnésie, ainsi que par celle de l'éther éthylique.

» Le sel de baryte cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques; l'eau ne le dissout pas, il est anhydre; à l'analyse, il a donné 20,29, 20,44 et 20,17 de baryum (théorie : 20,29). Le sel de zinc ressemble à celui de baryte, il est comme lui anhydre; il contient 10,88 de zinc (théorie : 10,77).

» Le sel de magnésie présente la même apparence que les précédents, mais est

beaucoup plus soluble dans l'alcool chaud; il cristallise sans eau; il renferme 4,49 de magnésium (théorie : 4,27).

» L'*éther éthylique* se prépare comme l'éther stéarique correspondant. Il cristallise dans l'alcool fort en fines aiguilles qui se feutrent quand on les dessèche; il fond à 27° et se solidifie à 25° en formant de grandes lamelles cristallines. Sa combustion a fourni 76,31 de carbone et 12,86 d'hydrogène (théorie : 76,54 de carbone et 12,75 d'hydrogène).

» La présence dans le règne végétal d'un acide en $C^{34}H^{34}O^4$ a été signalée plusieurs fois, mais tous les produits de ce genre ont pu être par la suite dédoublés en plusieurs principes différents; ils étaient donc des mélanges. Un acide de cette composition et fusible à 52°-53° a été obtenu synthétiquement par Beeker, en 1857, en partant du cyanure de cétyle; un peu plus tard, Heintz a séparé ce produit par des fractionnements; il en a retiré notamment un acide de composition $C^{34}H^{34}O^4$ et fondant à 59°,9. Enfin en 1879, M. Krafft, en oxydant l'acéto-stéarone, en a préparé un acide de même formule que les précédents et fondant à 60°. Si succinctes que soient les descriptions données de ces acides, elles suffisent cependant pour ne pas permettre de confondre les produits auxquels elles s'appliquent avec l'acide de l'huile de *Datura*.

» L'acide gras naturel que je viens de faire connaître, et que je propose de désigner sous le nom d'*acide daturique*, est donc nouveau. Intermédiaire entre l'acide palmitique et l'acide stéarique, il présente des propriétés fort analogues; toutefois, son point de fusion est notablement inférieur à celui du plus fusible de ses deux homologues voisins. Je poursuis son étude. »

CHIMIE ANIMALE. — *Recherches sur la pourpre produite par le Purpura lapillus*. Note de M. AUGUSTIN LETELLIER, adressée par M. de Lacaze-Duthiers.

« Strabon ⁽¹⁾ et Pline ⁽²⁾ disent que la pourpre antique était infecte à la teinture; celle que produit le *Purpura lapillus* ne l'est pas moins. A partir du moment où la coloration apparaît dans la bandelette, on sent une odeur désagréable et pénétrante, si semblable à celle que produisent les *Murex*

(1) STRABON, *Géographie*, t. XVI, Chap. II, § 23.

(2) PLINE, t. IX, § LX, p. 380.

brandaris et *trunculus* qu'il semble infiniment probable qu'elle est due aux mêmes causes. Les chimistes que M. de Lacaze-Duthiers ⁽¹⁾ a consultés se sont tous accordés à lui trouver les caractères de l'essence d'ail, c'est-à-dire l'odeur du sulfure d'allyle. Les expériences que j'ai faites cet hiver confirment cette manière de voir.

» Il faut d'abord remarquer que l'odeur alliagée, dégagée par la bandelette à pourpre du *Purpura lapillus* insolée, se produit également quand on fait agir la lumière sur les corps cristallisés et photogéniques qu'on en peut extraire ⁽²⁾. Cette observation montre : 1° que l'odeur n'est pas due à la putréfaction de la bandelette, mais aux transformations chimiques opérées par la lumière dans la composition des substances génératrices de la pourpre ; 2° que le corps odorant n'a besoin, pour se manifester, que de traces insensibles de sa substance, puisque, chaque fois que l'expérience a été faite avec des cristaux, la quantité en a toujours été minime et l'odeur perçue excessivement forte.

» Quand j'ai voulu isoler la matière odorante que dégage la pourpre, il m'a été impossible d'obtenir autre chose que des traces de la matière alliagée, quoique j'aie mis en expérience près de six mille bandelettes soigneusement disséquées ; ces traces étaient insuffisantes pour déterminer les caractères physiques de cette matière et permettaient seulement de réaliser quelques réactions propres au sulfure d'allyle.

» J'ai mis les bandelettes à pourpre, rapidement détachées, dans l'eau distillée surmontée d'une couche d'éther, et j'ai exposé au soleil. La pourpre n'a pas tardé à apparaître et, en agitant, l'éther s'est emparé de la substance odorante. L'expérience a duré plusieurs jours ; chaque fois, la masse a été soigneusement agitée, afin de renouveler les surfaces des bandelettes exposées à la lumière et d'enlever à l'eau toutes traces de la matière alliagée. L'éther, évaporé, a laissé un résidu graisseux, abondant, en partie constitué par de la stéarine. Le résidu, traité par quelques gouttes d'acide de Nordhausen, a pris une couleur rosée qui, dans certaines expériences mieux réussies, pour des causes qui ont échappé à l'observation, est devenue d'un rouge pourpre admirable sur le pourtour des taches graisseuses. Cette coloration rose ou pourpre ne peut être attribuée à la matière grasse ; celle-ci, en présence de l'acide sulfurique, se colore en rouge sang-dragon. On ne peut pas davantage l'attribuer à des traces de pourpre qui auraient traversé le filtre, car elle eût été localisée en quelques points et ne se serait point montrée sur le contour de toutes les taches. Au surplus, la coloration disparaît par l'addition d'une petite quantité d'eau, ce qui n'aurait pas lieu avec la graisse plus qu'avec la pourpre : on voit même alors quelques gouttes hui-

(1) DE LACAZE-DUTHIERS, *Ann. des Sc. nat.*, t. XII, p. 27 et suiv.

(2) A. LETELLIER, Communication à l'Académie, 8 juillet 1889.

leuses très minces à la surface du liquide. Ces réactions seraient néanmoins insuffisantes pour arriver à une conclusion probable, s'il n'était facile de montrer que le résidu éthéré renferme du soufre. En mettant celui-ci dans un tube scellé, en présence de l'acide azotique fumant, et chauffant à 200° pendant trois heures, on constate la présence d'une notable quantité d'acide sulfurique. Il suffit même de chauffer pendant longtemps le résidu dans une capsule en porcelaine avec de l'acide azotique fumant, pour obtenir des traces d'acide sulfurique.

» En résumé, le corps odorant sent l'essence d'ail ; il renferme du soufre et se comporte avec l'acide sulfurique et avec l'eau comme le sulfure d'allyle : on peut donc penser que c'est bien du sulfure d'allyle qui rend la pourpre infecte.

» Il ne faudrait pas croire cependant que ce soit là le seul corps odorant qui prenne naissance, sous l'influence de la lumière, dans la bandelette à pourpre. On peut montrer que le résidu éthéré renferme un cyanure ou un sulfocyanure.

» Après s'être assuré qu'il ne contient pas de sels ammoniacaux, on chauffe en présence de la potasse alcoolique et l'on obtient immédiatement un dégagement d'ammoniaque. Ou bien on chauffe le résidu en présence du sulphydrate d'ammoniaque vieux, et à la liqueur filtrée on ajoute du perchlorure de fer ; la coloration rouge sang du sulfocyanure de fer apparaît aussitôt. Il est d'ailleurs connu que le sulfure d'allyle est rarement seul, qu'il est le plus souvent accompagné de sulfocyanure, dans les sucres des plantes ; il est probable qu'il en est de même avec la pourpre et que les réactions qui donnent naissance à l'un amènent aussi la formation de l'autre. Enfin on peut encore soupçonner la présence de carbamides ou de sulfocarbamides dans l'eau qui a renfermé les bandelettes. Ces substances sont tout aussi pesantes que le sulfure et le sulfocyanure d'allyle ; malheureusement, elles ne sont pas plus abondantes et la seule raison qui pourrait faire croire à des traces de ces substances, c'est que l'eau, après plusieurs précipitations des matières albuminoïdes par l'alcool, renferme un corps réducteur qui agit sur le chlorure d'or comme le fait l'acide formique en présence de la lumière. »

ZOOLOGIE. — *Sur la multiplication et la fécondation de l'Hydatina senta Ehr.*
 Note de M. MAUPAS, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« Dans une Communication antérieure ⁽¹⁾, où je faisais connaître le résultat de mes éducations de trois Rotateurs (*Cycloglaena lupus* Ehr., *Notommata species?* et *Adineta vaga* Davis), j'exprimais le regret de n'avoir pu me procurer l'*Hydatina senta*. Cet hiver, en ayant rencontré deux individus, provenant de deux localités voisines d'Alger, mais assez éloignées l'une de l'autre, je les ai mis, eux et leurs descendants, en culture, avec les mêmes dispositions et la même méthode que les précédentes espèces, leur donnant des Euglènes pour nourriture.

» Ces deux cultures ont été inaugurées l'une à la mi-mars, l'autre à la mi-avril. Aujourd'hui (14 juillet), elles en sont arrivées, la première, à la quarante-cinquième, la seconde, à la trente-troisième génération agame.

» L'*Hydatina* est extrêmement vorace et, mangeant jour et nuit, elle peut absorber des quantités surprenantes d'aliments, composés de Zoospores, de Flagellés et de Ciliés. Sa puissance d'accroissement et de multiplication est en rapport avec cette voracité.

» La reproduction de l'*Hydatina*, ainsi qu'on le sait depuis longtemps déjà, se fait au moyen de deux espèces d'œufs : 1° les œufs parthénogénétiques, dits *œufs d'été*, qui se divisent eux-mêmes en deux sortes très distinctes, les uns donnant naissance à des mâles, les autres à des femelles ; 2° les œufs fécondés, ou *œufs d'hiver* des auteurs. Chaque pondreuse, dans quelque condition qu'on la place, ne pond jamais qu'une seule sorte d'œufs. Je l'ai vérifié sur de nombreux individus des trois catégories, tenus dans un isolement absolu pendant toute la durée de leur existence.

» La durée d'incubation des œufs parthénogénétiques mâles et femelles est toujours fort courte, mais varie considérablement avec la température. Elle est à peu près la même pour les deux sortes, avec une légère différence en moins pour les œufs mâles. Par une température de 15° C., je l'ai vue se prolonger vingt-six heures et ne durer que douze heures avec 24° C.

» Avant d'atteindre leur maturité et de pondre leur premier œuf, les jeunes femelles bien nourries s'accroissent pendant quarante-trois heures

(1) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 270; 1889.

avec 15° C. et pendant vingt heures seulement avec 25° C. Ici encore, on constate une légère différence en moins pour les pondeuses de mâles.

» Les pondeuses d'œufs parthénogénétiques mâles et femelles sont en état de produire jusqu'à 50 œufs. C'est le maximum que j'aie constaté. Mais elles meurent fréquemment avant d'atteindre ce chiffre extrême, n'ayant pondu que 35 à 45 œufs. Quand elles atteignent à ce maximum, elles peuvent encore vivre trois ou quatre jours dans un état de stérilité absolue, comme je l'ai déjà constaté chez *Adineta vaga*. Les pondeuses d'œufs fécondés ne dépassent jamais le nombre de 16 œufs et meurent même souvent après les dixième à douzième œufs.

» Le nombre d'œufs pondus dans les vingt-quatre heures varie un peu suivant les individus et suivant la nourriture, mais beaucoup suivant la température. Les chiffres les plus forts observés sont de 27 et 11 œufs parthénogénétiques mâles et de 18 et 7 œufs parthénogénétiques femelles, respectivement avec des températures de 24° et 15° C. Les pondeuses d'œufs fécondés ne dépassent pas le nombre de 5 œufs par jour, avec une température de 20° à 22° C. Ces quantités décroissantes sont d'ailleurs en rapport inverse avec les dimensions et le volume des trois sortes d'œufs.

» L'existence de l'Hydatine est toujours assez courte. La plus longue, observée par moi, est celle d'une pondeuse d'œufs parthénogénétiques femelles qui, après avoir pondu son cinquantième œuf le neuvième jour, vécut encore quatre jours en état de stérilité absolue. La température était de 18° C. Les pondeuses d'œufs fécondés ne durent pas plus de sept à huit jours, par des températures de 18° C. à 20° C. Les mâles vivent seulement deux jours et demi à trois jours.

» Jusqu'ici nous avons considéré les œufs d'hiver des auteurs comme des œufs fécondés. Je m'en suis assuré d'une façon absolument indiscutable, au moyen des expériences suivantes. J'ai tenu 796 femelles isolées dès leur naissance et à l'abri de tout contact des mâles. Toutes, sans aucune exception, ne m'ont pondu que des œufs parthénogénétiques mâles et femelles, ou œufs dits *d'été*. Au contraire, sur 172 femelles, auxquelles j'ai donné des mâles en *temps opportun*, 84 ont pondu des œufs fécondés, les 88 autres des œufs parthénogénétiques mâles et femelles. Tous les accouplements ne sont donc pas féconds. A plusieurs reprises, en effet, j'ai observé directement des femelles accouplées avec des mâles dans les conditions les plus favorables en apparence et qui cependant produisirent des

œufs parthénogénétiques. Mais je n'en suis pas moins certain qu'en opérant avec un peu plus de soin que je ne l'ai fait, on pourrait obtenir une proportion de pondeuses fécondées encore plus élevée que celle de mes expériences.

» Pour que les accouplements soient suivis de fécondation, les femelles doivent être très jeunes et avoir tout au plus six à huit heures depuis leur éclosion. J'en ai vu de fécondées immédiatement au sortir de l'œuf. La période la plus favorable m'a semblé comprise entre la première et la sixième heure après l'éclosion (température 20° C.). Les femelles plus âgées s'accouplent presque toujours sans résultat. Quant à celles qui ont déjà pondu, on peut les faire accoupler autant de fois qu'on voudra, on peut voir les spermatozoïdes grouiller dans leur cavité périentérique; mais elles continueront toujours à pondre des œufs parthénogénétiques, de la même sorte qu'auparavant.

» Les petits mâles s'accouplent en se fixant par leur pénis sur un point quelconque du corps des femelles, dont ils perforent la paroi extérieure pour injecter leur sperme. Plusieurs mâles (quelquefois cinq à six) peuvent donc s'accoupler simultanément avec une femelle. L'accouplement dure un peu moins d'une minute.

» Un seul accouplement suffit pour féconder une femelle. Un mâle possède donc la faculté d'en féconder plusieurs. Dans un cas, j'ai donné 7 femelles successivement à un même mâle. Il s'accoupla avec toutes et en féconda quatre, les première, deuxième, troisième et sixième.

» Ces observations et ces expériences, me semble-t-il, prouvent indiscutablement l'état fécondé des œufs d'hiver. Cette démonstration était utile à produire après les derniers travaux de Cohn lui-même (1863) et surtout après ceux de Joliet (1883) et de Plate (1886). Ce dernier observateur, résumant ses propres recherches et celles de ses prédécesseurs, en était arrivé à considérer le sperme de l'Hydatine comme ayant perdu toute activité. Il suppose que la suite du développement de la reproduction parthénogénétique, l'accouplement des Rotateurs n'aurait plus d'effet et persisterait seulement comme une réminiscence atavique, à l'instar des organes devenus rudimentaires.

» Au point de vue de leurs propriétés évolutives, les œufs de certains Rotateurs devront dorénavant être rapprochés de ceux des Abeilles, et considérés comme aptes à se développer indifféremment par parthénogenèse et par karyogamie. »

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur une particularité de structure des plantes aquatiques.* Note de M. C. SAUVAGEAU, présentée par M. Duchartre.

« Des stomates aquifères, dus soit à la transformation d'anciens stomates aérifères, soit à de petites déchirures, ont été indiqués chez un assez grand nombre de plantes terrestres; ils permettent une exsudation qui est une sorte de complément de la transpiration. Jusqu'ici, aucun organe comparable aux stomates aquifères n'a été indiqué chez les Phanérogames aquatiques. Toutefois, M. Borodin a décrit à la face inférieure et près de l'extrémité de la feuille des *Callitriche verna* et *autumnalis* une échancrure qui serait le résultat de la disparition de cellules stomatiques, mais dont il n'a pas précisé le rôle.

» Cependant, certaines plantes aquatiques possèdent des organes que l'on peut rapprocher des stomates aquifères. Ainsi, si l'on examine sous le microscope l'extrémité d'une feuille de *Potamogeton densus* par sa face supérieure, elle est arrondie et intacte; si on l'examine par sa face inférieure, on voit, un peu au-dessous du sommet, une légère échancrure qui correspond au point où aboutit la nervure médiane. Cette *ouverture apicale*, comparable à un stomate aquifère, doit mettre le système conducteur en relation avec l'extérieur. L'étude anatomique confirme cette supposition; car, sur une coupe transversale faite à la base ou au milieu du limbe du *P. densus*, la nervure médiane se compose d'une lacune vasculaire arrondie, renfermant quelques vaisseaux, et d'une partie libérienne. Tout près du sommet de la feuille, la lacune vasculaire s'élargit aux dépens de la partie libérienne, et sa section a la forme d'un croissant. Enfin, au sommet, à l'endroit où la nervure médiane s'ouvre à l'extérieur, elle se réduit à une lacune vasculaire large, arrondie, renfermant des vaisseaux relativement nombreux. D'ailleurs, sur des coupes longitudinales, on voit très bien la nervure médiane se courber légèrement à son extrémité pour venir s'ouvrir sur la face inférieure, un peu au-dessous du sommet. La feuille très jeune est, au contraire, entière et intacte. Cette ouverture apicale prend donc naissance par la chute de quelques cellules épidermiques, pendant le développement de la feuille.

» Toutes les feuilles submergées des diverses espèces de *Potamogeton* que j'ai étudiées m'ont montré une ouverture apicale. Tantôt celle-ci est située tout à fait au sommet, comme chez *P. acutifolius*, *P. compressus*,

P. obtusifolius, *P. pusillus*, *P. trichoides*, *P. pauciflorus*, *P. Robbinsii*, *P. pectinatus*, *P. marinus*, *P. crispus*, *P. Claytonii*, *P. spirillus*, *P. Vaseyi*. Tantôt la chute de cellules qui en est l'origine se fait un peu au-dessous du sommet de la feuille et sur la face inférieure, comme chez *P. perfoliatus*, *P. lucens*, *P. gramineus*, *P. rufescens*, *P. natans*. Dans le premier cas, la nervure médiane se prolonge directement jusqu'au sommet pour aboutir à l'ouverture apicale; dans le second, avant d'atteindre l'extrémité, elle se recourbe vers la face inférieure, y arrive au contact de l'épiderme, et c'est la chute des cellules épidermiques situées en ce point qui produit l'ouverture apicale; il s'y produit en même temps une multiplication des vaisseaux spirales et réticulés. Le nombre des espèces chez lesquelles l'existence de cet organe a été constatée permet de conclure à sa généralité chez les *Potamogeton*.

» On le retrouve aussi chez certaines plantes marines. Ainsi les *Zostera marina*, *Z. nana*, *Z. Muelleri* sont généralement décrits comme ayant le sommet de leur limbe arrondi, ou légèrement creusé en son milieu. Or, le limbe d'une feuille très jeune est au contraire terminé en pointe, mais les cellules qui constituent cette pointe perdent de très bonne heure leur contenu, meurent et tombent. Cette desquamation a pour effet de permettre à la nervure médiane, qui se prolonge au delà du point où les nervures latérales se sont réunies à elle, d'aboutir à l'extrémité même de la feuille et de s'ouvrir à l'extérieur.

» On constate un fait semblable chez deux autres genres de Phanérogames marines, *Halodule* et *Phyllospadix*.

» Il n'a pas été fait jusqu'ici d'expériences ayant pour objet de montrer qu'il existe chez les plantes aquatiques une circulation d'eau semblable à celle qui, chez les plantes terrestres, aboutit à la transpiration. Certains auteurs considèrent même cette circulation d'eau comme nulle ou négligeable, à cause du milieu dans lequel vivent ces plantes et du degré d'infériorité des vaisseaux du bois. L'existence de l'ouverture apicale et des vaisseaux qui y aboutissent autorise cependant la supposition de ce courant d'eau. J'ai pu, en effet, me rendre compte par l'expérience que des branches de *Potamogeton* privées de racines aspiraient de l'eau par la section de leur tige en quantité plus grande que leur croissance ne le nécessitait. Il n'est pas douteux que, lorsque ces plantes sont pourvues de leurs longues et nombreuses racines, la quantité d'eau absorbée est plus considérable. Il doit donc y avoir normalement absorption d'eau par les racines et exhalation d'eau par les feuilles. Il est probable que l'ouver-

ture apicale joue un rôle important dans ce phénomène, bien que son existence ne soit pas indispensable à la vie de la plante, puisqu'on ne la retrouve pas chez les genres submergés *Ruppia*, *Zannichellia*, *Cymodocea*, *Thalassia*, etc.

» Les expériences dont j'ai rappelé le résultat ont été faites à la lumière diffuse; il est possible que, sous l'influence directe de la lumière solaire, il se produise, par suite d'échanges plus actifs, un phénomène semblable à celui que M. van Tieghem a appelé *chlorosudation*. Peut-être aussi, dans certaines conditions, l'ouverture apicale est-elle le siège d'une absorption de l'eau extérieure. Je donnerai d'ailleurs prochainement, et d'une manière plus étendue, les résultats de mes recherches sur ce sujet. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le prétendu pouvoir digestif du liquide de l'urne des Népenthés*. Note de M. **RAPHAEL DUBOIS**, présentée par M. Duchartre.

« Les expériences de Ch. Darwin et d'autres expérimentateurs, sur les plantes dites *carnivores*, laissent à désirer au point de vue de la rigueur expérimentale; en outre, à l'époque où elles ont été faites, on ne connaissait pas comme aujourd'hui l'importance des microorganismes.

» M. Duchartre avait, il y a quelques années déjà, émis des doutes à propos des idées d'Ellis et de Curtis sur la Dionée, considérée par ces auteurs comme une plante carnivore. En 1875, de son côté, Ed. Morren était conduit par ses expériences sur le *Pinguicula* et le *Drosera* à une opinion absolument différente de celle qui a été soutenue par Darwin.

» Je me suis proposé de vérifier si l'opinion de Sir Dalton Hooker (1), qui considère les Népenthés comme plantes carnivores, était à l'abri de toute critique expérimentale. D'après mes expériences, j'ai le regret de ne pouvoir accepter cette opinion.

» Grâce à l'obligeance de M. Gérard, directeur du magnifique jardin de la Tête-d'Or, à Lyon, j'ai pu faire porter mes expériences sur un assez grand nombre d'espèces de Népenthés, en parfait état de végétation : *N. Rafflesiana*, *Hookeriana*, *coccinea*, *phyllamphora*, *distillatoria*, *hybrida*, *maculata*.

» Les urnes de toutes ces plantes renfermaient, avant l'ouverture de l'opercule, un liquide limpide, un peu filant, légèrement acide. Dans les

(1) Voir *Revue scientifique*, novembre 1874.

urnes ouvertes, le liquide était en général louche; on y trouvait des débris d'insectes, des insectes entiers, et ce liquide dégageait parfois une forte odeur de putréfaction.

» Le liquide des urnes fermées, *sur le point de s'ouvrir*, puisé au moyen d'une pipette à boule stérilisée et avec toutes les précautions convenables pour éviter l'introduction de germes venus du dehors, est resté limpide pendant plusieurs mois. Ce liquide, aussitôt après sa sortie de l'urne fermée, mis en contact avec des cubes d'albumine coagulée, n'a pas attaqué ces cubes, ni à la température du milieu ambiant, ni à celle de l'étuve chauffée à 35° ou 40°; le liquide resté limpide, filtré au bout de plusieurs heures, ne contenait pas de peptones.

» La même expérience répétée en puisant le liquide dans des urnes fermées directement, au moyen des tubes à culture de M. Pasteur renfermant des cubes d'albumine, a donné des résultats identiques : les angles des cubes sont restés absolument intacts. Le liquide, examiné au bout de plusieurs jours, ne renfermait pas de microorganismes (') et aucune trace de putréfaction.

» Le liquide, puisé dans les urnes ouvertes depuis très peu de temps, étant encore clair, a attaqué au contraire, assez rapidement à la température ordinaire, et très rapidement à la température de l'étuve, les cubes de blanc d'œuf, qui se sont gonflés, sont devenus transparents, gélatineux, et ont perdu leurs angles; le liquide est devenu louche et, dans quelques tubes, il s'est développé une odeur de putréfaction manifeste. Le liquide louche renfermait de nombreux microorganismes de nature diverse et, après filtration, il nous a donné quelques-unes des réactions des peptones.

» Nous nous sommes abstenu de nous servir de fibrine fraîche, parce qu'elle se dissout dans certaines liqueurs acides sans qu'il y ait là une véritable digestion, et qu'elle aurait été cuite pendant la stérilisation; nous avons aussi évité l'emploi du cartilage qui aurait, dans l'autoclave, été en partie transformé en gélatine.

» Beaucoup d'urnes ouvertes renfermaient des insectes, non en voie de digestion, mais de putréfaction.

(') Toutefois, nous avons rencontré souvent dans ces tubes une *Torula* très analogue à celle de la levure de bière, qui y existe peut-être à l'état normal : elle se cultive bien dans les liqueurs sucrées et dans la gomme, et pourrait avoir pour effet de transformer la sécrétion sucrée en liquide acide; mais nos expériences sur ce point ne sont pas assez complètes pour qu'il nous soit permis de nous prononcer.

» La manière dont se comporte l'albumine cuite en présence du liquide des urnes de Népenthés, souillé ou non de microorganismes, nous permet de conclure :

» 1° *Que ce liquide ne renferme aucun suc digestif comparable à la pepsine et que les Népenthés ne sont pas des plantes carnivores;*

» 2° *Que les phénomènes de désagrégation ou de fausse digestion observés par M. Hooker étaient dus sans aucun doute à l'activité des microorganismes venus du dehors et non à une sécrétion de la plante. »*

BOTANIQUE. — *Recherches anatomiques sur les hybrides.* Note de M. MARCEL BRANDZA (¹), présentée par M. Duchartre.

« Les hybrides ont été, jusqu'à présent, considérés seulement au point de vue morphologique; mais, à ma connaissance, on ne s'est jamais préoccupé de leur étude anatomique. On peut, en effet, se demander de quelle manière les caractères tirés de la structure se transmettent dans l'hybride. Je résume dans cette Note quelques faits que j'ai pu constater en étudiant l'anatomie de plusieurs hybrides, et en la comparant ensuite, pour chacun d'eux, à celle des deux parents :

» 1° *Marrubium Vaillantii*. — La plante connue sous ce nom est, comme on sait, hybride entre le *Leonurus cardiaca* et le *Marrubium vulgare*. Les fleurs sont, à peu de chose près, celles du *Marrubium*; mais les feuilles ont, comme dans le *Leonurus*, un limbe à divisions profondes, attaché sur un long pétiole.

» L'étude anatomique de cet hybride m'a permis de relever dans sa structure un mélange très curieux de caractères particuliers, appartenant aux deux parents. Ainsi, dans le pétiole, la forme de la coupe transversale est elliptique et pourvue de deux ailes latérales, comme dans le *Marrubium*, mais les faisceaux sont disposés comme dans le *Leonurus*. En outre, on constate sur la face supérieure du pétiole des poils ramifiés comme dans la première espèce, tandis que les poils de la face inférieure sont non ramifiés, comme ceux de la seconde espèce.

» Dans la tige, on observe d'abord à la surface un mélange de poils simples et ramifiés. De même que dans le pétiole, la tige, bien que présentant sur une coupe transversale une forme identique à celle du *Marrubium*, a cependant le collenchyme et les faisceaux disposés comme dans le *Leonurus*.

» D'autres hybrides, comme l'*Æsculus rubicundo-flava* (²) et *Rosa rugoso-fim-*

(¹) Ce travail a été fait au laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, sous la bienveillante direction de M. Gaston Bonnier.

(²) MARCEL BRANDZA, *Recherches anatomiques sur la structure de l'hybride entre l'Æsculus rubicunda et le Pavia flava* (*Revue générale de Botanique*, t. II, n° 19).

briata, m'ont montré dans tous leurs organes (tige, axe floral, feuille), de même que le *Marrubium Vaillantii*, une juxtaposition des caractères anatomiques particuliers aux deux parents et non pas une structure intermédiaire dans les tissus.

» 2° *Medicago falcato-sativa*. — Cette plante présente dans ses différentes parties (tige, axe floral, pétiole) et dans tous les tissus de ses organes comme une sorte de moyenne entre les structures des mêmes parties chez ses deux parents. Ainsi, par exemple, la tige, par la disposition de l'écorce, du liber, du bois et de la moelle, établit la transition entre la tige du *Medicago falcata* et celle du *Medicago sativa*.

» Il en est de même dans les hybrides *Cytisus Adami* et *Sorbus hybrida*.

» 3° *Cornus tricolor*. — Cet hybride, qui provient du *Cornus mas* et du *Cornus alba*, présente, par sa tige et par son pétiole, une structure exactement intermédiaire entre celles des deux parents; mais, dans le limbe, les caractères des deux parents sont juxtaposés : l'épiderme est formé de cellules petites et fortement cutinisées comme dans le *Cornus alba*, tandis que le parenchyme est disposé comme dans le *Cornus mas*.

» Un fait semblable peut être remarqué chez le *Cirsium arvense-lanceolatum*, où la tige et l'axe floral sont, par leur structure, intermédiaires entre les deux parents, tandis que le pétiole présente à côté les uns des autres, mais non modifiés, des caractères particuliers à chacun des deux *Cirsium* dont la plante est issue.

» En résumé, on peut formuler, relativement aux hybrides que j'ai étudiés, les conclusions suivantes :

» 1° Certains hybrides peuvent présenter dans leur structure une juxtaposition des caractères particuliers qu'on retrouve tels quels chez les deux parents (*Marrubium Vaillantii*, *Æsculus rubicundo-flava*, *Rosa rugoso-fimbriata*).

» 2° Dans d'autres exemples, la structure des différentes parties de l'hybride est, pour tous les tissus, simplement intermédiaire entre les deux parents (*Medicago falcato-sativa*, *Cytisus Adami*, *Sorbus hybrida*).

» 3° Enfin, d'autres hybrides ont dans certains organes une structure intermédiaire entre les tissus des deux parents, tandis que dans d'autres organes on y observe une juxtaposition de caractères anatomiques particuliers aux parents (*Cornus tricolor*, *Cirsium arvense-lanceolatum*).

» Les exemples précédents font déjà voir quel peut être l'intérêt que présente l'étude anatomique des hybrides. Cette étude permettra, sans doute, en bien des cas, de résoudre des questions que la simple description extérieure des hybrides a laissées sans solution. »

M. CHRISTIAN BOHR adresse, comme suite à la série de ses Communications précédentes, une nouvelle Note « Sur la quantité spécifique d'oxygène du sang, et son importance pour l'échange gazeux respiratoire ».

M. L. BARRAUD adresse, d'Angoulême, une Note sur un procédé qui pourrait être employé pour la destruction des lapins en Australie.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 11 AOUT 1890.

Théorie du navire; par J. POLLARD et A. DUDEBOUT, ingénieurs de la Marine, professeurs à l'École du Génie maritime, T. I. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1890; in-8°.

Comité international des Poids et Mesures. Procès-Verbaux des séances de 1889. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1890; br. in-8°.

Mémoires et Bulletins de la Société de Médecine et de Chirurgie de Bordeaux. 3^e et 4^e fascicule, 1889. Bordeaux, Feret et fils, 1890; in-8°.

A history of civilization in ancient India, based on sanscrit literature; by ROMESH CHUNDER DUTT, Vol. III. Calcutta, Thacker Spink and Co, 1890; in-8°.

Das Mittelwasser der Ostsee bei Swinemünde; zweite Mittheilung. Berlin, von P. Stankiewicz's Buchdruckerei, 1890; br. in-4°.

Astronomisch-Geodätische Arbeiten, I. Ordnung. Berlin, von P. Stankiewicz, 1890; in-4°.

ERRATA.

—

(Séance du 4 août 1890.)

Note de M. *Charles Henry*, Recherches expérimentales sur la sensibilité thermique :

Page 274, première ligne de la formule, *au lieu de* $(\log \theta + 373)$, *lisez* $(\log \theta + 273)$.

